

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
12 août 2004 (12.08.2004)

PCT

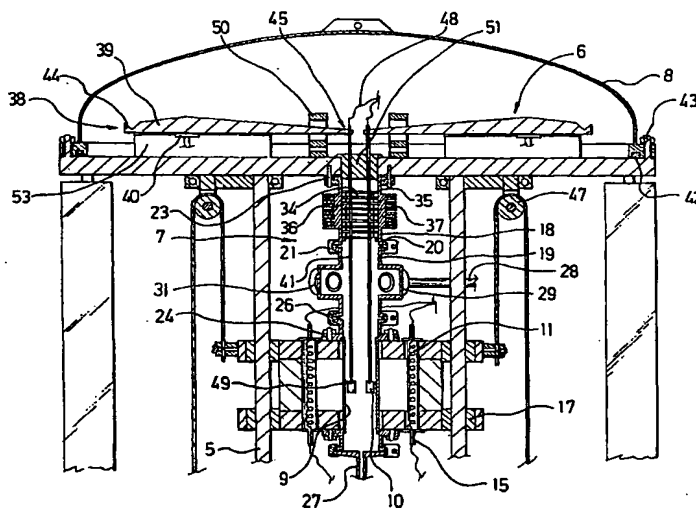
(10) Numéro de publication internationale
WO 2004/068102 A2

- (51) Classification internationale des brevets⁷ : G01N
(21) Numéro de la demande internationale : PCT/FR2004/000090
(22) Date de dépôt international : 16 janvier 2004 (16.01.2004)
(25) Langue de dépôt : français
(26) Langue de publication : français
(30) Données relatives à la priorité : 03/00742 23 janvier 2003 (23.01.2003) FR
(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) : INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE [FR/FR]; 6, allée Emile Monso, B.P. 34 038, F-31029 Toulouse Cedex 4 (FR).
(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : MONCEAU, Daniel [FR/FR]; 10, route d'Auterive, F-31560 Nailloux (FR). SALABURA, Jean-Claude [FR/FR]; 9, rue du Stade, F-31320 Castanet (FR).
(74) Mandataire : INSTITUT NATIONAL POLYTECHNIQUE DE TOULOUSE; SDRI, 6, allée Emile Monso, B.P. 34 038, F-31029 Toulouse Cedex 4 (FR).
(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO,

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: DEVICE AND METHOD FOR THERMOGRAVIMETRICALLY TESTING THE BEHAVIOR OF A SOLID MATERIAL

(54) Titre : DISPOSITIF ET PROCÉDE DE TEST, PAR THERMOGRAVIMÉTRIE, DU COMPORTEMENT D'UN MATERIAU SOLIDE



(57) Abstract: The invention relates to a method for thermogravimetrically testing the behavior of a solid material in the presence of a controlled gaseous atmosphere, characterized in that a plurality of samples (10) are placed in the presence of said gaseous atmosphere inside the same controlled atmosphere furnace (4); each sample is associated with a scale (38) proper thereto; the samples (10) undergo predetermined successive thermal cycles each including a heating step during which the samples are directly heated (by radiation or induction) and a cooling step during which the weight of each sample is independently measured and recorded in a continuous manner during at least one predetermined period such as a high temperature level during the heating step of each thermal cycle. The invention also relates to a device for carrying out said method.

(57) Abrégé : L'invention concerne un procédé de test, par thermogravimétrie, du comportement d'un matériau solide en présence d'une atmosphère gazeuse contrôlée, caractérisé en ce que l'on place une pluralité d'échantillons (10) en présence de ladite atmosphère gazeuse au sein d'un

[Suite sur la page suivante]



CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée :

— sans rapport de recherche internationale, sera republiée dès réception de ce rapport

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

même four (4) à atmosphère contrôlée, on associe chaque échantillon à une balance (38) qui lui est propre, on soumet les échantillons (10) à des cycles thermiques successifs prédéterminés comprenant chacun une étape de chauffage, durant laquelle on chauffe directement les échantillons (par rayonnement ou induction), et une étape de refroidissement, on mesure et on enregistre le poids de chaque échantillon de façon indépendante, en continu au moins durant une période prédéterminée -telle qu'un palier à haute température- au cours de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique. L'invention concerne également un dispositif pour la mise en oeuvre de ce procédé.

DISPOSITIF ET PROCEDE DE TEST, PAR THERMOGRAVIMETRIE, DU COMPORTEMENT D'UN MATERIAU SOLIDE

L'invention concerne un dispositif et un procédé de test par
5 thermogravimétrie du comportement d'un matériau solide soumis, en présence d'une
atmosphère gazeuse, à d'importantes variations de température.

La plupart des matériaux (alliages métalliques, céramiques,
bétons...) en présence d'une atmosphère gazeuse s'oxydent sous l'effet d'une
température élevée. Ce phénomène d'oxydation est amplifié et devient dommageable
10 lorsque le matériau est soumis à d'importantes variations cycliques de température : lors
des premiers cycles, l'exposition du matériau à de hautes températures entraîne la
formation d'une couche d'oxyde protectrice (phase d'oxydation transitoire), qui croît
jusqu'à atteindre une épaisseur critique au-delà de laquelle tout refroidissement subi par
le matériau provoque un écaillage de la couche d'oxyde protectrice ; lors des cycles
15 suivants, les refroidissements subis par le matériau entraînent l'éclatement de la couche
d'oxyde protectrice, et les oxydations successives à haute température de la surface du
matériau ainsi dénudé appauvrissent celle-ci en éléments permettant la formation de
l'oxyde protecteur, jusqu'à épuisement ; les expositions cycliques du matériau à de
hautes températures se traduisent alors par une oxydation en profondeur du matériau
20 (formation de sous-couches d'oxyde métallique, qui s'écaillent lors des phases de
refroidissement), qui ronge ainsi le matériau jusqu'à la rupture.

L'exposition d'un matériau à de hautes températures peut
également provoquer, outre l'oxydation du matériau, des phénomènes de corrosion,
passivation ou adsorption, qui se traduisent par un gain de masse du matériau, ou
25 encore des phénomènes de décomposition, déshydratation, pyrolyse, combustion ou
deshydroxylation, qui se traduisent par une perte de masse du matériau. Ces
phénomènes peuvent être observés et étudiés par thermogravimétrie.

L'étude par thermogravimétrie du comportement d'un matériau
soumis, en présence d'une atmosphère gazeuse, à d'importantes variations de
30 température est capitale pour de nombreuses industries : aéronautique (turbines à gaz,

notamment de moteurs d'avion), automobile (pots d'échappement, convertisseurs catalytiques...), génie chimique (réacteurs d'usine chimique et pétrochimique), nucléaire, électrique (générateurs thermiques)... Elle permet d'évaluer, entre autres, la résistance d'un matériau face à des agressions thermochimiques, sa durée de vie, les
5 risques de fissuration, la température maximale d'utilisation possible du matériau..., et de travailler au développement de nouveaux matériaux plus performants, susceptibles de supporter des températures d'utilisation supérieures. L'étude par thermogravimétrie du comportement d'un matériau à haute température présente également un intérêt écologique : l'augmentation des températures d'utilisation des matériaux a pour
10 conséquence une plus grande efficacité des procédés industriels impliquant ces matériaux, et une réduction subséquente de la consommation d'énergie, des émissions de CO₂...

A l'utilisation, les matériaux subissent des agressions d'origines diverses : agressions d'origine thermique et/ou chimique (oxydation haute température, oxydation cyclique, corrosion, décomposition, déshydratation...), contraintes
15 mécaniques, fatigue thermo-mécanique cyclique... Ces divers facteurs interagissent de façon complexe. Et il n'existe pas, à l'heure actuelle, de test en laboratoire susceptible de reproduire l'ensemble de ces facteurs, à des coûts raisonnables et en des temps réduits.

Pour un matériau soumis à des températures élevées (de 400 à 1800°C) et/ou à d'importantes variations de température, les phénomènes thermiques (et notamment les phénomènes d'oxydation et/ou de corrosion à haute température, selon la composition de l'atmosphère gazeuse) s'avèrent souvent prépondérants. C'est pourquoi la durée de vie d'un matériau soumis à de telles conditions d'utilisation est
25 évaluée au moyen, d'une part, de tests de thermogravimétrie simplifiés et "accélérés", permettant de mesurer les effets d'une exposition (isotherme ou cyclique) du matériau à de hautes températures pour une période donnée, et, d'autre part, de modèles mathématiques de simulation qui, appliqués aux résultats expérimentaux des tests de thermogravimétrie précédents, permettent de simuler et d'extrapoler non seulement
30 l'action à long terme d'une exposition à haute température cyclique (en fonction des

conditions réelles d'utilisation du matériau -composition chimique de l'atmosphère, température maximale du matériau, temps d'exposition à haute température de chaque cycle, nombre de cycles, vitesse de chauffage, vitesse de refroidissement...- souvent différentes des conditions de test), mais aussi les effets d'autres facteurs éventuels (mécaniques, thermo-mécaniques...), l'interaction des divers facteurs, la nature stochastique de certains phénomènes, une modulation statistique des résultats expérimentaux.

Deux types de test de thermogravimétrie sont connus à ce jour :

- les tests de thermogravimétrie isotherme, qui consistent à placer un échantillon de matériau dans un four, à l'exposer à une température élevée correspondant à une température d'utilisation potentielle du matériau, et à mesurer le gain de masse (ou de poids) du matériau suite à cette exposition (le terme "gain" désignant un gain relatif : il est positif en cas d'augmentation de masse et négatif en cas de diminution de masse). Dans le cas d'un test d'oxydation, la mesure du gain de masse de l'échantillon fournit des renseignements sur la quantité d'oxyde formé. Dans tous les cas, la mesure du gain de masse de l'échantillon s'effectue, soit au moyen d'une balance "classique", à température ambiante (l'échantillon est, dans ce cas, préalablement retiré du four pour être placé sur la balance, et le test est qualifié de discontinu), soit au moyen d'une thermobalance telle qu'une thermobalance SETARAM[®] à résistances électriques (le four à résistances et la balance étant réunis dans un même et unique dispositif), alors que l'échantillon est toujours dans le four (un tel test est qualifié de continu). Les tests isothermes continus sont plus fiables que les tests discontinus : les manipulations, le refroidissement et le changement d'hygrométrie subis par l'échantillon dans le cadre d'un test discontinu, lors de son transfert du four vers la balance, provoquent en effet un écaillage prématuré de la couche d'oxyde et des pertes de particules d'oxyde, ainsi qu'un chargement en humidité de l'échantillon, qui faussent les mesures de gain de masse ;

- les tests de thermogravimétrie cyclique, qui consistent à soumettre un échantillon à des variations cycliques de température, chaque cycle comprenant une étape de chauffage au sein d'un four et une étape de refroidissement à

l'extérieur du four, et à mesurer périodiquement, entre deux cycles, le poids de l'échantillon. Ces tests sont réalisés au moyen de four à combustion ou à résistances électriques. Chaque étape de refroidissement s'effectue à température ambiante, à l'extérieur du four, duquel l'échantillon est retiré manuellement ou automatiquement.

- 5 L'échantillon est régulièrement pesé à l'extérieur du four, après un nombre donné de cycles (à titre d'exemple, l'échantillon est soumis à des cycles successifs de 2 heures, et est pesé une fois par jour, soit tous les 11 cycles environ).

L'inconvénient majeur des tests isothermes est qu'ils ne reproduisent pas des conditions réalistes d'utilisation des matériaux industriels. En effet, il est rare que les matériaux soient soumis, à l'utilisation, à des températures constantes tout au long de leur vie. Dans la grande majorité des cas, les matériaux subissent des variations de température cycliques (du fait d'une utilisation discontinue des installations industrielles...). Or l'effet, rappelé plus haut, des refroidissements cycliques sur la pérennité du matériau est capital. L'interprétation des résultats des tests isothermes en vue de prédire les effets d'une oxydation/corrosion (ou autre agression) cyclique est délicate. L'intérêt et la fiabilité des tests isothermes sont par conséquent relativement limités.

A contrario, les tests cycliques permettent de prendre en compte les effets des refroidissements subis par le matériau dans le processus d'oxydation/corrosion (ou autre phénomène...). Toutefois, les tests cycliques connus ne permettent pas de recréer des conditions de test similaires, ou à tout le moins susceptibles de permettre une extrapolation fiable, aux conditions réelles d'utilisation du matériau testé. En outre, les tests cycliques connus sont des tests discontinus (les mesures de poids sont effectuées en dehors du four), et présentent à ce titre les mêmes inconvénients que les tests isothermes discontinus. Ces tests doivent donc être interprétés avec précaution. Les résultats qu'ils fournissent sont, de plus, insuffisants pour permettre une analyse fine des phénomènes en cause. De surcroît, la mise en oeuvre de ces tests est longue et nécessite l'intervention fréquente d'un technicien (notamment pour effectuer les opérations de pesée des échantillons de matériau).

Par ailleurs, les tests isothermes connus, lorsqu'ils sont discontinus, ne fournissent que le gain de masse net (gain de masse de l'échantillon uniquement) à l'issue de l'exposition à haute température. Quelle que soit la finalité du test (étude de l'oxydation, la déshydratation...), ce paramètre reste insuffisant pour
5 permettre d'analyser les phénomènes en cause et d'évaluer la durée de vie du matériau. En particulier, dans le cas d'un test d'oxydation, la seule mesure du gain de masse net à l'issue de l'exposition à haute température ne permet pas de dissocier l'augmentation de masse de l'échantillon due à une adsorption d'oxygène (formation de l'oxyde) et la diminution de masse due à un écaillage de l'oxyde. L'enseignement du test reste donc
10 insuffisant.

De même, les tests cycliques connus, qui sont discontinus, fournissent uniquement, soit le gain de masse net entre deux cycles lorsque l'échantillon est suspendu dans le four au moyen d'un crochet, soit à la fois le gain de masse net et le gain de masse brut (variation de masse à la fois de l'échantillon et de l'oxyde perdu par
15 écaillage) entre deux cycles lorsque l'échantillon est placé dans un creuset au sein du four. Les inconvénients du premier procédé ont été développés ci-dessus. Le second procédé fournit une information supplémentaire importante mais soulève de nombreux problèmes expérimentaux : il est impossible d'obtenir des vitesses de chauffage/refroidissement de l'échantillon qui soient élevées -et a fortiori réalistes- au
20 sein d'un creuset ; la présence du creuset altère l'environnement gazeux (qui ne peut pas être homogène) de l'échantillon ; la variation de masse du creuset lui-même dégrade la précision des mesures ; les manipulations de l'échantillon nécessaires pour mesurer son gain de masse net (retrait du creuset) risquent d'endommager la couche d'oxyde et de fausser les mesures. Ces remarques restent valables pour tout autre test qu'un test
25 d'oxydation.

Il est à noter qu'il existe également des procédés connus de caractérisation d'un matériau (détermination de sa composition chimique -nature et proportion de ses constituants-, de son degré de polymérisation et/ou de réticulation s'il s'agit d'un polymère...) qui utilisent des techniques de thermogravimétrie pour déceler
30 les transformations subies par le matériau (révélées par les variations de poids de

l'échantillon) lorsqu'il est soumis à une augmentation de température. La détermination des températures auxquelles surviennent ces transformations et de la quantité de matière perdue ou gagnée par l'échantillon permet de déterminer la nature de ses constituants.

5 Ces procédés de caractérisation connus n'ont pas pour objectif et ne permettent pas de prédire le comportement d'un matériau soumis, à l'utilisation, à une atmosphère gazeuse agressive et à de fortes variations de température. En outre, aucun de ces procédés ne prévoient de soumettre le matériau à des cycles de température prédéfinis de façon à reproduire ou modéliser les conditions réelles
10 d'utilisation du matériau, en vue d'étudier les phénomènes intervenant dans l'oxydation et/ou la corrosion et/ou la déshydratation... du matériau et de prédire sa durée de vie. Et les dispositifs qu'ils emploient sont inadaptés à ce type de test.

Toutefois, à titre d'information, on peut citer US 5 368 391 qui décrit un procédé de caractérisation dans lequel la vitesse de chauffage de l'échantillon
15 est constamment régulée (asservissement) en fonction du poids mesuré, de façon à imposer une vitesse très faible (inférieure à 10°C/min) lors des transformations et une vitesse plus importante (entre 50 et 100°C/min) en dehors de celles-ci, en vue d'une meilleure résolution (séparation des éventuelles transformations survenant à des températures proches) et d'une réduction de la durée du test. Les conditions thermiques
20 de test (températures, vitesses de chauffage/refroidissement, durée...) sont donc définies au fur et à mesure du déroulement du test, selon le poids de l'échantillon. Elles ne simulent aucunement des conditions réelles d'utilisation du matériau. WO 01/34290 décrit un dispositif de synthèse et de caractérisation d'un composé (polymère) chimique et/ou biologique individuel d'une librairie combinatoire, qui comprend des rangées de
25 creusets de synthèse, agencées en lignes parallèles. Chaque creuset est soumis à une montée en température, obtenue par des moyens de chauffage indirect tels des canaux de chauffage s'étendant entre les creusets, tandis qu'une tension alternative est appliquée à une électrode qui s'étend sous une membrane flexible à face réfléchissante formant le fond du creuset. Le champ électrique alternatif résultant provoque une
30 vibration de la membrane, dont l'amplitude, mesurée par un capteur optique sous la

membrane, dépend de la masse de polymère contenue dans le creuset. EP 779 510 décrit un appareil pour l'analyse de la composition d'un gaz, comprenant un capteur ou une rangée de capteurs. Chaque capteur est constitué d'une anode en cristal piézo-électrique enfermée dans une enveloppe de réception d'un volume du gaz, laquelle

5 anode est recouverte d'un métal apte à adsorber des particules d'un composant donné (selon la nature du revêtement métallique) du gaz par précipitation électrostatique, puis à libérer les particules adsorbées par oxydation sous l'effet de la chaleur. L'anode piézo-électrique permet de déterminer, par mesure de sa fréquence d'oscillation, les variations de poids du revêtement métallique lorsqu'il adsorbe ou libère des particules de gaz. Un

10 tel appareil est spécifiquement conçu pour tester des gaz et est inadapté au test du comportement de matériaux solides, étant notamment dépourvu de moyens de réception et de mesure de poids d'un échantillon de matériau solide.

L'invention vise à pallier ces inconvénients en proposant principalement un procédé de test, par thermogravimétrie, du comportement d'un

15 matériau lorsqu'il subit de fortes variations de température en présence d'une atmosphère gazeuse contrôlée, procédé qui soit plus fiable, plus précis et plus rapide que les procédés de test connus. L'invention vise également à fournir un dispositif pour la mise en oeuvre d'un tel procédé.

L'invention vise notamment à fournir un procédé et un dispositif

20 permettant de tester le matériau dans des conditions thermiques (température du matériau, vitesses de chauffage et de refroidissement, durée des cycles thermiques...) adaptées pour permettre une prédiction fiable du comportement du matériau dans ses conditions réelles d'utilisation.

En particulier, un objectif de l'invention est de proposer un

25 procédé dans lequel le matériau est testé dans des conditions thermiques très proches de ses conditions réelles d'utilisation, et un dispositif apte à reproduire des telles conditions thermiques. Un autre objectif de l'invention est de proposer un procédé dans lequel le matériau est testé dans des conditions dites environnementales (pression et composition chimique de l'atmosphère dans laquelle il évolue) proches de ses

conditions réelles d'utilisation, et un dispositif apte à reproduire des telles conditions environnementales.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un procédé et un dispositif permettant d'évaluer et de suivre avec précision l'évolution du comportement du matériau et notamment, dans le cas d'un test d'oxydation, la quantité d'oxyde formé, la cinétique d'oxydation, la quantité d'oxyde perdu par écaillage, la cinétique d'écaillage, l'épaisseur moyenne de la couche d'oxyde restante, son adhérence au métal..., et ce à chaque cycle thermique, sans que ces évaluations n'induisent de manipulations supplémentaires du matériau ni ne prolongent la durée du test.

Un autre objectif est de fournir un procédé et un dispositif permettant d'évaluer avec une plus grande fiabilité le comportement statistique d'un matériau soumis à d'importantes variations de température en présence d'une atmosphère gazeuse donnée. En particulier, l'invention vise à fournir un dispositif permettant de reproduire la même expérience plusieurs fois dans des conditions environnementales et thermiques identiques.

Un autre objectif de l'invention est de fournir un dispositif de test compact et peu encombrant.

L'invention vise également à réduire considérablement le coût et la durée d'un test, sans que cela ne nuise à la précision, à la fiabilité et à la pertinence du test.

L'invention concerne un procédé de test par thermogravimétrie du comportement d'un matériau solide en présence d'une atmosphère gazeuse contrôlée, caractérisé en ce que :

- on place une pluralité d'échantillons en présence de ladite atmosphère gazeuse au sein d'un même four à atmosphère contrôlée,

- on associe chaque échantillon à une balance, qui lui est propre, d'erreur inférieure à 100 μg ; à noter que l'on entend par "balance" tout moyen de mesure de poids ou de masse ou de mesure de variation de poids ou de masse, sans exclusion aucune concernant le type de balance (balance dite romaine, balance de

Roberval, cellule électronique de pesée, capteur optoélectronique de mesure de déplacement, capteur électromagnétique de mesure de tension...),

- on soumet les échantillons à des cycles thermiques successifs prédéterminés comprenant chacun une étape de chauffage, durant laquelle on chauffe
5 directement les échantillons, et une étape de refroidissement, durant laquelle on ne chauffe pas les échantillons ; à noter que l'expression "on chauffe directement les échantillons" signifie que ceux-ci sont chauffés de façon directe par rayonnement ou induction par exemple, par opposition aux procédés de chauffage indirect (utilisant des
10 moyens de chauffage du type résistances thermiques électriques, gaz de combustion, etc.) consistant à chauffer l'atmosphère qui entoure les échantillons pour augmenter leur température,

- on mesure et on enregistre le poids de chaque échantillon de façon indépendante, en continu au moins durant une période prédéterminée au cours de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique. A noter que le poids mesuré
15 correspond au poids absolu de l'échantillon si la balance est réglée à vide sur le zéro, ou -de préférence- à un poids relatif de l'échantillon par rapport à son poids initial si la balance est réglée sur le zéro en début de test, munie de l'échantillon.

En particulier, on mesure et on enregistre le poids de chaque échantillon en continu au moins durant un palier à haute température de l'étape de
20 chauffage de chaque cycle thermique. Il est à noter qu'il n'est pas exclu de mesurer et enregistrer le poids de chaque échantillon également au cours d'une période de l'étape de refroidissement, voire durant toute la durée du test. Toutefois, dans le cas particulier d'un test d'oxydation, les inventeurs ont montré que l'étude des variations de poids (ou de masse) de chaque échantillon au cours d'un palier à haute température de l'étape de
25 chauffage suffit à elle seule pour décrire avec finesse et fiabilité les phénomènes d'oxydation, comme cela sera expliqué plus loin.

Ainsi, selon l'invention et contrairement aux tests cycliques connus (qui prévoient des phases de refroidissement de l'échantillon à l'air libre, en dehors du four et de toute atmosphère contrôlée), les échantillons sont placés dans un
30 four à atmosphère contrôlée pour être soumis à des cycles thermiques et n'en sont

retirés qu'à la fin du test cyclique. Ils restent donc exposés, en permanence (durant chaque cycle et entre les cycles), pendant toute la durée du test, à une atmosphère gazeuse contrôlée. Les échantillons peuvent ainsi être maintenus et observés dans un environnement (pression et composition chimique de l'atmosphère qui les entoure) créé
5 de façon à correspondre, le plus fidèlement possible, à leur environnement réel d'utilisation.

D'autre part, contrairement aux tests cycliques connus, les opérations de pesée s'effectuent sans aucune manipulation des échantillons par un technicien, ni même par le dispositif. Les échantillons ne subissent aucune sollicitation
10 mécanique susceptible de modifier de façon indésirable leur masse, et notamment d'endommager l'oxyde formé et de faciliter son écaillage. Dès lors, il est possible d'observer avec précision les effets sur le matériau des seuls cycles thermiques ; et les résultats obtenus sont particulièrement fiables.

De surcroît, les opérations de pesée sont effectuées de façon
15 automatique au cours même des cycles thermiques (et non entre deux cycles thermiques), sans interruption desdits cycles. Il en résulte, outre la possibilité de réaliser des cycles thermiques successifs de façon continue (tels les cycles réels subis par le matériau à l'utilisation), un gain de temps significatif appréciable.

En outre, selon l'invention et contrairement à l'ensemble des tests
20 cycliques connus, qui fournissent le gain de masse (net ou brut) de façon ponctuelle entre deux cycles, on mesure et enregistre le poids de chaque échantillon présent dans le four en continu au moins sur une période donnée au cours de l'étape de chauffage, et notamment durant un palier à haute température de cette étape. De ces mesures peuvent être déduites les valeurs d'un grand nombre de paramètres riches d'enseignement, dont
25 certains étaient auparavant inaccessibles, tels que -dans le cas d'un test d'oxydation- la quantité exacte d'oxyde formé à chaque cycle sur chaque échantillon (donnée par le gain de masse de l'échantillon au cours du palier à haute température), la cinétique de formation de l'oxyde (et les inventeurs ont démontré qu'elle renseignait sur la nature de l'oxyde formé), la quantité exacte d'oxyde perdu par écaillage à chaque cycle par
30 l'échantillon (donnée par la différence de poids de l'échantillon entre la fin d'un palier à

haute température et le début du palier à haute température suivant), l'épaisseur de la couche d'oxyde formée (obtenue par calcul)... Et ces informations sont obtenues sans aucune manipulation de l'échantillon et uniquement à partir de la pesée de l'échantillon seul (et non également de l'oxyde perdu par écaillage) durant une période
5 prédéterminée au cours de l'étape de chauffage (choisie selon les phénomènes à étudier et selon le matériau). Dans le cas d'un test d'oxydation, cette période correspond avantageusement à un palier à haute température, les inventeurs ayant montré que la formation de l'oxyde sur le matériau survient essentiellement durant un tel palier. Le choix de cette période présente un autre avantage : à température sensiblement
10 constante, les courants thermiques et l'influence des variations de la poussée d'Archimède à laquelle sont soumis les échantillons, sont négligeables ; les mesures de poids sont donc plus fiables. L'exploitation des résultats de mesure de poids des échantillons en dehors de tels paliers est plus délicate et s'avère peu utile.

Le procédé selon l'invention permet ainsi une analyse plus fine et
15 plus fiable des phénomènes d'oxydation/corrosion cyclique à haute température. En particulier, il permet d'observer l'évolution du comportement du matériau, non seulement au cours d'un même cycle thermique, mais aussi et surtout d'un cycle à un autre, à divers stades du processus d'oxydation, et de prédire de façon précise et fiable la durée de vie du matériau. Ces remarques restent valables quel que soit le phénomène
20 étudié (décomposition, pyrolyse, déshydratation...).

D'autre part, contrairement à l'ensemble des tests connus utilisant des thermobalances (tests isothermes), le procédé selon l'invention consiste non seulement à soumettre le matériau à des cycles thermiques, mais aussi à peser de façon
simultanée et indépendante une pluralité d'échantillons placés dans une même
25 atmosphère gazeuse, c'est-à-dire placés dans des conditions environnementales strictement identiques. Les échantillons sont pesés au moyen de balances indépendantes pouvant fonctionner concomitamment, chaque balance mesurant le poids d'un seul échantillon avec une erreur inférieure à 100 µg. Le procédé selon l'invention permet donc de reproduire plusieurs fois une même expérience dans des conditions identiques,
30 dans un temps limité, à moindre coût et avec des moyens réduits mais de grande

précision. Il est par conséquent possible de réaliser des études statistiques fiables sur les résultats de mesure obtenus.

Il est à noter, de plus, que les thermobalances connues, exclusivement conçues pour réaliser des tests isothermes, ne permettent pas de réaliser des tests cycliques exploitables. En effet, les vitesses de chauffage et de refroidissement, pouvant être obtenues à l'intérieur du four d'une thermobalance connue, sont faibles (de l'ordre de 60°C/min pour le chauffage et de 30°C/min pour le refroidissement) et sont, pour la grande majorité des matériaux, hors de proportion par rapport aux vitesses réelles de chauffage et de refroidissement du matériau à l'utilisation (en particulier dans le cas d'un matériau aéronautique). C'est une des raisons pour lesquelles les thermobalances connues sont inadaptées aux tests cycliques.

L'invention consiste également à utiliser des moyens de chauffage direct des échantillons. De tels moyens offrent des vitesses de chauffage et de refroidissement des échantillons bien supérieures aux moyens de chauffage indirect utilisés dans les procédés antérieurs, et permettent de réaliser des cycles thermiques comprenant des phases de montée et de descente en température très courtes. Le procédé et le dispositif selon l'invention sont adaptés aux applications les plus exigeantes, telles que les applications aéronautiques.

Avantageusement et selon l'invention, on effectue l'une ou plusieurs des opérations suivantes :

- à chaque cycle thermique, on chauffe les échantillons de sorte que leur température soit comprise entre 400 et 1800°C au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage, et notamment supérieure à 1100°C au moins durant un tel palier ;
- à chaque cycle thermique, on chauffe les échantillons à une vitesse de chauffage supérieure à 300°C/min (en d'autres termes, on chauffe les échantillons de façon à augmenter leur température de plus de 300°C en une minute), voire supérieure à 1000°C/min ;

- à chaque cycle thermique, on refroidit les échantillons à une vitesse de refroidissement supérieure à 100°C/min (en d'autres termes, on refroidit les échantillons de façon à abaisser leur température de plus de 100°C en une minute) ;

- selon la nature et la destination du matériau testé, on soumet les échantillons à un nombre de cycles thermiques successifs compris entre 10 et 3000 ;

- on soumet les échantillons à des cycles thermiques comprenant chacun une étape de chauffage constituée d'une phase de montée en température d'une durée inférieure à 5 minutes et d'un palier à haute température d'une durée de l'ordre de 60 minutes, et une étape de refroidissement constituée d'une phase de descente en température d'une durée inférieure à 10 minutes et d'un palier à basse température d'une durée comprise entre 0 et 15 minutes.

A titre d'exemple, dans le cas d'un matériau testé du type superalliage destiné à des applications aéronautiques (turbines, tuyères...), on soumet les échantillons à un nombre de cycles thermiques variant de 300 à 3000, chaque cycle comprenant une phase de montée en température de moins de 2 minutes, un palier à haute température d'environ 60 minutes durant lequel les échantillons sont maintenus à une température comprise entre 1100°C et 1500°C, une phase de descente en température d'environ 4 minutes permettant de ramener les échantillons à une température comprise entre 100 et 200°C, et un palier à basse température (entre 100 et 200°C) d'une durée comprise entre 0 et 15 minutes.

Dans le cas d'un matériau du type céramique, les échantillons sont portés à 1800°C en moins de 3 minutes (phase de montée en température) et maintenus à cette température durant le palier à haute température.

Dans le cas d'un matériau du type acier ou alliage destiné à des applications de tuyauterie pour l'automobile (pot d'échappement) ou l'industrie chimique, la température du palier à haute température est de l'ordre de 500°C, la température du palier à basse température est comprise entre 10 et 30°C, et la durée des paliers à haute et basse température peut varier, selon les applications, de quelques minutes à plusieurs heures.

Il est à noter que les cycles thermiques d'un même test cyclique peuvent être identiques ou différents. En particulier, ils peuvent présenter des températures maximales différentes et/ou des températures minimales différentes et/ou des durées d'étape de chauffage ou de palier à haute température différentes et/ou des durées d'étape de refroidissement ou de palier à basse température différentes et/ou des vitesses de chauffage différentes et/ou des vitesses de refroidissement différentes...

L'invention concerne également un dispositif de test, par thermogravimétrie, du comportement d'un matériau solide en présence d'une atmosphère gazeuse contrôlée, qui permet de mettre en oeuvre le procédé selon l'invention. L'invention concerne notamment un dispositif comprenant :

- un four à atmosphère gazeuse contrôlée,
- des moyens de pesée du matériau placé dans le four, présentant une erreur inférieure à 100 µg,
- des moyens de confinement adaptés pour limiter les éventuelles perturbations subies par les moyens de pesée du fait de l'environnement extérieur au dispositif et/ou de l'atmosphère gazeuse contrôlée du four.

Il est caractérisé en ce que :

- le four est adapté pour recevoir un nombre N strictement supérieur à 1 d'échantillons du matériau (c'est-à-dire une pluralité d'échantillons),
- le four comprend des moyens de chauffage direct des échantillons, aptes à soumettre les échantillons à des cycles thermiques successifs prédéterminés comprenant chacun une étape de chauffage, durant laquelle les échantillons sont chauffés, et une étape de refroidissement, durant laquelle les échantillons ne sont pas chauffés,
- les moyens de pesée comprennent N balances indépendantes d'erreur inférieure à 100 µg, chaque balance étant apte à mesurer et enregistrer le poids d'un échantillon en continu au moins durant une période prédéterminée au cours de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique. En particulier, chaque balance est apte à mesurer et enregistrer le poids d'un échantillon en continu au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique.

Les termes "moyens de chauffage direct" désignent des moyens, du type rayonnants ou inductifs, aptes à chauffer directement les échantillons de matériau sans nécessairement chauffer l'atmosphère qui les entoure.

Le dispositif présente de préférence une architecture globale en étoile, dans laquelle au moins les balances sont disposées en étoile. Une telle architecture est particulièrement compacte et peu encombrante.

Avantageusement et selon l'invention, cette architecture en étoile est adaptée pour recevoir les échantillons à proximité les uns des autres en une partie centrale du four. Une telle architecture permet d'agencer les échantillons en partie centrale du four dans un volume restreint, dont la forme et les dimensions facilitent la réalisation d'une atmosphère homogène. A chaque instant, les échantillons sont donc soumis strictement à la même atmosphère.

De surcroît, le volume de réception des échantillons étant restreint, il est possible, en fermant au moins partiellement ce volume, de limiter l'influence sur la pesée des courants gazeux dus aux variations thermiques (courants thermiques), à une circulation de gaz en vue du maintien ou du changement volontaire de l'atmosphère contrôlée (alimentation du four ou extraction)..., jusqu'à rendre cette influence négligeable. Tel ne serait pas le cas dans un dispositif dans lequel les échantillons et leur balance associée seraient alignés en rangées, et pour lequel il conviendrait de tenir compte de cette influence dans l'étude du comportement du matériau.

Avantageusement et selon l'invention, les moyens de chauffage direct sont aptes à porter les échantillons à une température supérieure à 400°C, et notamment supérieure à 1100°C, voire supérieure à 1800°C, à chauffer les échantillons à une vitesse de chauffage supérieure à 300°C/min, voire supérieure à 1000°C/min, et à refroidir les échantillons à une vitesse de refroidissement supérieure à 100°C/min. Les moyens de chauffage direct sont de préférence aptes à réaliser des cycles thermiques comprenant chacun une étape de chauffage constituée d'une phase de montée en température d'une durée inférieure à 5 minutes et d'un palier à haute température d'une durée de l'ordre de 60 minutes, et une étape de refroidissement constituée d'une phase

de descente en température d'une durée inférieure à 10 minutes et d'un palier à basse température d'une durée comprise entre 0 et 15 minutes. Les moyens de chauffage direct sont préférentiellement aptes à réaliser plus de 3000 cycles thermiques successifs.

5 Dans un mode de réalisation préférentiel de l'invention, le four comprend :

- au moins N lampes à fort rayonnement telles que des lampes halogènes,

- une chambre de réception des échantillons en une matière thermique résistante transparente aux rayonnements des lampes (rayonnements visibles et/ou infrarouges et/ou ultraviolets selon la nature desdites lampes) ; en particulier, la chambre est en quartz de qualité optique (une telle matière est transparente aux rayonnements visibles et chauffe peu sous l'effet de ces rayonnements) ; à noter que le terme "chambre" désigne à la fois l'espace confiné de réception des échantillons à 15 l'intérieur du four et la paroi (en quartz) délimitant cet espace,

- une face interne périphérique réfléchive ayant une forme adaptée pour définir au moins N zones distinctes d'éclairement maximal à l'intérieur de la chambre, à l'emplacement desquelles peuvent être placés les échantillons ; les termes "zone d'éclairement maximal" désignent une zone de convergence des rayonnements 20 émis par les lampes et réfléchis par la face interne périphérique du four.

Avantageusement et selon l'invention, la face interne périphérique du four forme au moins N portions d'ellipses agencées en étoile, chaque ellipse ayant un premier foyer extérieur à la chambre, dit foyer émissif, à l'emplacement duquel est agencée une lampe, et un second foyer intérieur à la chambre, dit foyer 25 réceptif, à l'emplacement duquel peut être placé un échantillon du matériau. Selon l'invention, au moins N ellipses présentent des foyers réceptifs distincts. La chambre et les foyers réceptifs sont de préférence situés est en partie centrale du four, et les foyers émissifs sont situés en partie périphérique du four. La chambre présente avantageusement des dimensions radiales réduites, de préférence juste suffisantes pour 30 loger les échantillons.

De tels moyens de chauffage présentent une flexibilité avantageuse, et notamment des vitesses de chauffage et de refroidissement modulables à souhait, les vitesses de chauffage pouvant aisément dépasser 300°C/min (et même 1000°C/min), les vitesses de refroidissement pouvant dépasser 100°C/min. Ils permettent, de plus, de porter les échantillons à des températures très élevées (de l'ordre de 1800°C). Ils offrent donc la possibilité de réaliser des cycles thermiques divers en fonction de la nature et de la destination du matériau testé, et de reproduire, dans la grande majorité des cas, des conditions thermiques similaires aux conditions réelles d'utilisation du matériau.

Avantageusement et selon l'invention, chaque balance présente une erreur inférieure à 10 µg, et notamment de l'ordre de 1 µg. Avantageusement et selon l'invention, chaque balance présente une dérive inférieure à 10 µg/h, de préférence inférieure à 1 µg/h, et notamment de l'ordre de 0,1 µg/h.

Avantageusement et selon l'invention, les balances sont montées sur un même plateau support. Elles sont de préférence agencées au-dessus du four, et comprennent chacune :

- un fléau,
- des moyens de mesure d'un déplacement ou d'une force subi(e) par le fléau,
- une tige de suspension en alumine qui s'étend sensiblement verticalement et présente une extrémité inférieure munie d'un crochet en platine pour l'accrochage d'un échantillon et une extrémité supérieure articulée ou fixée à une extrémité longitudinale du fléau. Cette dernière est dite extrémité de mesure du fléau ; l'autre extrémité longitudinale du fléau est dite extrémité de calibrage.

Comme expliqué précédemment, les balances sont avantageusement agencées en étoile pour permettre de placer les échantillons dans une chambre centrale de dimensions radiales réduites, dans laquelle il est aisé de réaliser une atmosphère contrôlée homogène, à moindre coût (utilisation de faible quantité de gaz, économie d'énergie pour la réalisation du vide à l'intérieur de la chambre ou l'introduction et l'extraction de gaz...). Les fléaux, qui présentent des dimensions

longitudinales supérieures aux dimensions radiales de la chambre, sont ainsi de préférence disposés en étoile : le fléau de chaque balance s'étend sensiblement selon une direction radiale, par exemple parallèle à l'axe d'une ellipse du four, de sorte que son extrémité de mesure surplombe la partie centrale du four et donc que la tige de suspension que cette extrémité porte s'étende en partie centrale du dispositif au niveau d'un foyer réceptif (l'extrémité de calibrage du fléau étant en partie périphérique).

Les moyens de mesure d'au moins une balance, et de préférence de chaque balance, comprennent une cellule de pesée électronique sur laquelle repose et est fixé le fléau. En variante, le fléau repose sur un couteau fixe, sur lequel il peut osciller librement, et les moyens de mesure comprennent des moyens optoélectroniques de mesure de déplacement d'un point du fléau.

Les tiges de suspension sont éventuellement du type capillaire, c'est-à-dire creuse, à deux canaux pour permettre le passage de fils thermocouples tels que des fils thermocouples du type S (platine / platine rodhié).

En variante, le dispositif comprend des moyens de support d'au moins un morceau de matériau (de même nature que le matériau testé), dit témoin, lesquels moyens de support sont adaptés pour maintenir le témoin à proximité immédiate d'un échantillon, de préférence en dessous de celui-ci et sur un foyer réceptif, et sont dotés de moyens de mesure de la température à l'intérieur du témoin. Ces moyens de mesure de température comprennent par exemple des fils thermocouples aboutissant à l'intérieur du témoin. Contrairement au mode de réalisation précédent, les fils thermocouples mesurent ici précisément la température du matériau, au sein du témoin, et non la température régnant à proximité d'un échantillon. Or, en présence des moyens de chauffage direct selon l'invention, il n'est pas rare d'obtenir un écart de température d'une (voire plusieurs) centaine de degrés Celcius entre le matériau et l'atmosphère immédiatement environnante. Ce dernier mode de réalisation offre donc une estimation plus fiable de la température des échantillons testés (en mesurant la température du témoin), et permet un contrôle plus précis des moyens de chauffage en vue de réaliser les cycles de température tels qu'ils ont été prédéterminés. En outre, la présence de fils thermocouples dans les tiges de suspension

des échantillons peut entraîner des perturbations non négligeables dans les mesures de poids des échantillons, perturbations qu'il convient d'évaluer et de prendre en compte. L'utilisation d'un témoin agencé en dessous et à proximité d'un échantillon permet de s'affranchir de ce problème.

5 Avantageusement et selon l'invention, le dispositif comprend des moyens de support de N témoins, adaptés pour maintenir un témoin en dessous de chaque échantillon, sur son foyer réceptif, et dotés de moyens (fils thermocouples aboutissant à l'intérieur du témoin) de mesure indépendante de la température de chacun des témoins. Il est ainsi possible de réguler la température de chaque
10 échantillon de façon indépendante, en contrôlant chaque lampe de façon indépendante.

Le four est monté coulissant selon une direction sensiblement verticale entre une position basse de préparation, dans laquelle il est situé en dessous de l'extrémité inférieure des tiges de suspension pour permettre l'accrochage et/ou le retrait des échantillons, et une position haute de test, dans laquelle l'extrémité inférieure des
15 tiges de suspension (et les éventuels échantillons qui y sont accrochés) s'étend(ent) à l'intérieur de la chambre du four, en vue de la mise en oeuvre d'un test.

Avantageusement et selon l'invention, les moyens de confinement comprennent :

- une cloche supérieure de protection adaptée pour coiffer
20 l'ensemble des balances et pour être fixée de façon amovible et hermétique sur le plateau support,

- une colonne de confinement entre le plateau support et le four, adaptée pour réaliser, d'une part, un raccordement hermétique et amovible, permettant le passage et le confinement des tiges de suspension, entre le plateau support et la
25 chambre du four, et, d'autre part, un raccordement hermétique et de préférence amovible à des moyens de génération de l'atmosphère gazeuse contrôlée. La colonne comprend à cette fin divers branchements, et notamment un branchement pour son raccordement (hermétique et de préférence amovible) à une pompe à vide, un branchement pour son raccordement (hermétique et de préférence amovible) à un
30 conduit d'arrivée de gaz, et un branchement pour son raccordement à une soupape de

sécurité. Outre la pompe à vide et le conduit d'arrivée de gaz destiné à alimenter la chambre du four, les moyens de génération de l'atmosphère gazeuse contrôlée comprennent également un conduit de sortie de gaz s'ouvrant sur une face inférieure de la chambre du four, permettant de générer une circulation gazeuse à l'intérieur de ladite

5 chambre depuis le conduit d'arrivée vers le conduit de sortie de gaz,

- des moyens de limitation des échanges gazeux et des échanges thermiques entre le four et les moyens de pesée. Avantageusement et selon l'invention, ces moyens de limitation des échanges gazeux et thermiques comprennent une pluralité de plateaux superposés et distants, intégrés dans la colonne de confinement au-dessus

10 des branchements de celle-ci, lesdits plateaux délimitant une pluralité de chambres de refroidissement successives. Chaque plateau est percé de N lumières pour le passage des tiges de suspension ; il présente de préférence des faces faiblement émissives. Ces moyens limitent avantageusement, d'une part, les échanges thermiques entre le four et les moyens de pesée, de sorte que la température régnant sous la cloche de protection

15 reste voisine de la température ambiante (20°C) et que les divers instruments de mesure (notamment électroniques) sont préservés. Ils limitent, d'autre part, les courants gazeux (notamment d'origine thermique) entre le four et les moyens de pesée susceptibles de générer des efforts sur les instruments de pesée et d'influer sur les mesures.

La cloche de protection, le plateau support, la colonne de

20 confinement et la chambre du four forment ainsi une enceinte confinée à atmosphère contrôlée, à l'intérieur de laquelle règne une même et unique pression (mais des températures différentes). En effet, les moyens de limitation des échanges gazeux et thermiques selon l'invention autorisent avantageusement des échanges gazeux de faible flux entre le four et les moyens de pesée, permettant d'équilibrer les pressions entre ces

25 deux parties du dispositif. Un cloisonnement hermétique de ces deux parties aurait pour conséquence néfaste de générer des différences de pression susceptibles de fausser les mesures de poids des échantillons.

Avantageusement et selon l'invention, chaque balance comprend également un contrepoids, de préférence en un matériau inerte (vis-à-vis des

30 atmosphères gazeuses des différents tests à effectuer), fixé à l'extrémité de calibrage du

fléau de façon à être suspendu à l'intérieur de la cloche de protection. Ce contrepois
reste de façon permanente, d'un test à l'autre, à l'intérieur de ladite cloche, dans un
environnement confiné. En début de test, pour chaque échantillon accroché à une tige
de suspension, on rajoute avantageusement sur ladite tige (qui comprend pour ce faire
5 un crochet adapté en platine) une tare en un matériau inerte, choisie de façon à régler la
balance sur le zéro (ce qui confère une plus grande précision aux mesures de poids). Le
réglage de la balance s'effectue ainsi sans qu'il ne soit nécessaire d'ouvrir la cloche de
protection. On évite ainsi de perturber les instruments présents sous la cloche et de
polluer (par des poussières, gaz indésirables...) l'atmosphère au sein la cloche. La
10 précision et la fiabilité du test en sont augmentées, et le temps d'immobilisation du
dispositif entre deux tests est considérablement réduit.

Avantageusement et selon l'invention, le four comprend un
système de régulation en température du type PID (Proportionnel Intégral Dérivé) ou
du type prédictif et/ou auto-adaptatif. Un tel régulateur tient compte de l'évolution
15 passée et future pour commander les moyens de chauffage en temps réel.

Par ailleurs, les moyens de régulation en température du four sont
avantageusement adaptés pour contrôler indépendamment chaque lampe, notamment en
fonction des résultats de mesure de la température des échantillons ou des témoins.

L'invention concerne également un procédé et un dispositif de
20 test par thermogravimétrie, caractérisés en combinaison par tout ou partie des
caractéristiques mentionnées ci-dessus et ci-après.

D'autres buts, caractéristiques et avantages de l'invention
apparaîtront à la lecture de la description suivante qui se réfère aux figures annexées
représentant des modes de réalisation préférentiels de l'invention donnés uniquement à
25 titre d'exemples non limitatifs, et dans lesquelles :

- la figure 1 est une vue en perspective schématique d'un
dispositif de test par thermogravimétrie selon l'invention,

- la figure 2 est une coupe verticale schématique d'une partie d'un
dispositif de test par thermogravimétrie selon l'invention,

- la figure 3 est une vue en perspective schématique de moyens de pesée selon l'invention,

- la figure 4 est une coupe horizontale schématique d'un four selon l'invention,

5 - la figure 5 est une coupe verticale schématique des moyens, selon l'invention, de limitation d'échanges gazeux et thermiques entre le four et les moyens de pesée,

- la figure 6 est une coupe verticale schématique d'une partie d'un autre dispositif de test par thermogravimétrie selon l'invention.

10 Le dispositif illustré à la figure 1 comprend un bâti 1 formé de quatre montants 2 et de divers traverses et plateau assurant la rigidité du bâti. Les montants 2 comprennent à leurs pieds des moyens absorbants (non représentés) adaptés pour absorber les éventuels chocs ou vibrations transmis au dispositif par le sol en vue d'éviter toute perturbation des mesures. Le bâti comprend également un plateau 3
15 support des moyens de pesée, sur lequel sont fixées plusieurs balances.

Le dispositif illustré comprend un four 4 (voir également figure 4), montée coulissant sur deux rails 5 de guidage verticaux. A cette fin, le four comprend deux paires de paliers latéraux 17 fixés sur son corps sensiblement cylindrique. Le four 4 est associé, par l'intermédiaire de deux poulies 47 fixées sous le
20 plateau support 3, à deux contrepoids 46 permettant d'une part, de faciliter les manœuvres de coulissement du four et, d'autre part, de maintenir le four en équilibre quelle que soit sa position le long des rails de guidage 5. Le four est notamment manœuvré entre une position basse de préparation permettant l'accès aux échantillons 10 et une position haute de test telle qu'illustrée aux figures 1 et 2, dans laquelle il est
25 accouplé de façon hermétique à une colonne de confinement 7.

Le four 4, illustré à la figure 4, présente une forme globale cylindrique et une face interne 12 formant six portions d'ellipses (dans tout plan de coupe horizontal), dont les grands axes respectifs s'étendent sensiblement selon des rayons du cylindre régulièrement espacés, de façon à définir les branches d'une étoile.

En d'autres termes, le four présente une symétrie de révolution modulo 60° , autour d'un axe longitudinal du four (correspondant également à un axe central du dispositif).

A l'emplacement du foyer 13 de chaque ellipse (foyer de l'ellipse le plus éloigné du centre du four) est agencé une lampe 11 du type lampe halogène. Le foyer 13 est dit foyer émissif. Chaque lampe 11 est reliée par des douilles 15 et des câbles 52 à des moyens d'alimentation électrique et de contrôle (non représentés) comprenant des moyens de régulation du signal d'alimentation du type PID, en vue d'une régulation en température du four (régulation de l'intensité lumineuse des lampes -par régulation de l'intensité électrique délivrée aux lampes- et donc de la température des échantillons).

L'autre foyer de l'ellipse, référencé 14, est destiné à recevoir un échantillon de matériau. Les rayons émis par une lampe 11 sont, selon leur direction d'émission, soit émis directement en direction du foyer réceptif 14 (et de l'échantillon) de la portion d'ellipse associée à ladite lampe, soit réfléchis par ladite portion d'ellipse en direction du foyer réceptif 14 et de l'échantillon de cette ellipse, soit réfléchis par une autre portion d'ellipse en direction d'un autre foyer, sur un autre échantillon. Ainsi, la totalité des rayons émis par les six lampes 11 converge vers les six foyers réceptifs 14. L'emplacement de chaque foyer 14 définit, sur toute la hauteur des lampes, une zone d'éclairement maximal où convergent les rayons émis par les lampes 11.

Les six ellipses présentent des foyers réceptifs distincts, de sorte que le four peut accueillir six échantillons simultanément. Chaque échantillon est chauffé par l'ensemble des lampes 11 et, de façon plus négligeable, par les rayonnements émis par les autres échantillons chauds. Il est possible d'ajuster la température d'un échantillon 10 de façon précise en régulant l'intensité lumineuse d'une seule des lampes 11, et notamment de celle située sur la même ellipse, cette régulation devant toutefois tenir compte de l'intensité lumineuse des autres lampes à cet instant.

Le four comprend également une chambre 9 en quartz de qualité optique, qui définit l'espace interne du four destiné à recevoir les échantillons et à l'intérieur duquel est réalisée l'atmosphère contrôlée.

Le dispositif comprend également des moyens de pesée 6 comportant six balances 38 indépendantes, agencées en étoile sur le plateau support 3 au dessus du four 4, tel qu'illustré à la figure 3. Les moyens de pesée présentent donc, à l'instar du four, une symétrie de révolution modulo 60°.

5 Chaque balance comprend un fléau 39 s'étendant radialement au dessus d'une ellipse du four 4, fixé sur une cellule électronique de pesée 40 intégrée dans un boîtier électronique 53. La cellule 40 est une cellule connue en soi (elle ne sera donc ni décrite ni représentée en détail dans le présent brevet), apte à mesurer un poids total (fléau 39, tige de suspension 41, échantillon 10, et éventuel contrepoids destiné à
10 équilibrer le fléau) inférieur à 80 g avec une erreur de 10 µg, y compris lorsqu'elle subit un couple (notamment en l'absence de contrepoids...). Une telle cellule est notamment commercialisée sous la marque SARTORIUS®.

A son extrémité longitudinale centrale 45, dite extrémité de mesure, le fléau 39 porte une tige de suspension 41. La tige présente une longueur
15 adaptée pour que, lorsque le four est en position de test, verrouillé sur la colonne de confinement 7, son extrémité inférieure munie d'un échantillon 10 se situe à une hauteur médiane du four 4. A son extrémité inférieure, la tige 41 comporte un crochet 49 par lequel est accroché un échantillon 10. La tige 41, réalisée de préférence en alumine, comporte de plus deux canaux longitudinaux recevant des fils thermocouples
20 48 reliés aux moyens de régulation PID du four. Lesdits fils traversent la tige de suspension jusqu'à son extrémité inférieure, d'où ils ressortent à proximité de l'échantillon 10 pour mesurer la température y régnant.

Chaque balance comprend également une double butée 50 fixe permettant de limiter, dans les deux sens, le débattement angulaire du fléau 39, afin
25 d'éviter tout risque d'endommager la cellule de pesée 40 lors des manipulations du dispositif, et notamment lors de l'accrochage d'un échantillon à la tige de suspension 41 ou de son retrait.

Les six balances sont recouvertes, en fonctionnement, d'une même et unique cloche 8, destinée à les isoler de l'environnement ambiant. La cloche 8
30 est fixée sur le plateau support 3 au moyen d'une bride de fixation périphérique 54. La

bride comprend une gorge inférieure de réception d'un joint étanche 42, et une pluralité d'alésages adaptés pour recevoir chacun une tige filetée 43 saillant du plateau support 3. A chaque tige 43 est associé un écrou en vue de maintenir la cloche fermement plaquée contre le plateau support.

5 Le dispositif comprend également une colonne de confinement 7 en deux portions : une portion supérieure 18, dite portion d'isolation, intégrant des moyens de limitation des échanges gazeux et thermiques entre le four et les balances, et une portion inférieure 19, dite portion de branchement, intégrant des branchements pour le raccordement aux moyens de génération de l'atmosphère gazeuse contrôlée. La
10 portion supérieure d'isolation 18 est fixée de façon hermétique au plateau support 3, par une bride 23 vissée sur la face inférieure dudit plateau et munie d'un joint étanche. La portion inférieure de branchement 19 est fixée, à son extrémité supérieure, à l'extrémité inférieure de la portion d'isolation 18, au moyen d'une bride de serrage 21 à pans coniques permettant de plaquer l'un contre l'autre les bords en regard desdites portions,
15 entre lesquels est interposé un joint étanche 20. L'extrémité inférieure de la portion de branchement 19 est fixée de façon similaire, au moyen d'une bride de serrage 26 et d'un joint étanche, à un col de fixation 24 du four, lorsque le four est en position de test. A l'issue d'un test, la bride de fixation 26 est retirée pour autoriser le coulisement du four vers le bas et l'accès aux échantillons.

20 La portion inférieure 19 comprend un premier branchement 29 pour le raccordement d'un conduit 28 d'arrivée de gaz, un deuxième branchement 31 pour le raccordement d'un conduit 30 d'une pompe à vide (non représentée), un troisième branchement débouchant sur une soupape de sécurité 32 (voir figure 1), et un quatrième branchement prévu en cas de nécessité pour le raccordement d'un autre
25 appareil (seconde arrivée de gaz, appareil de mesure...). Lesdits branchements sont réalisés par tous moyens adaptés permettant d'obtenir un raccordement hermétique et éventuellement amovible de l'appareil concerné à la colonne de confinement 7.

La portion supérieure d'isolation 18, illustrée à la figure 5, comprend un conduit cylindrique muni d'ailettes extérieures transversales 37 pour son
30 refroidissement (ces ailettes limitent les échanges thermiques par conduction dans la

paroi du conduit et augmente la surface d'échange par rayonnement avec l'atmosphère ambiante), et une série de plateaux intérieurs 34, dont la surface correspond à la section interne du conduit cylindrique et qui sont séparés par des bagues 36. Les plateaux 34 et bagues 36 sont empilés sur un épaulement 33 du conduit. Chaque plateau 34 présente
5 six lumières 35 pour le passage des tiges de suspension 41. Durant les étapes de chauffage et au moins une partie des étapes de refroidissement du test cyclique, les gaz présents dans la chambre 9 du four ont une température supérieure à celle des gaz présents sous la cloche 8. Ils remontent donc, par la colonne de confinement 7, vers les moyens de pesée. La présence des plateaux 34 permet de limiter les phénomènes de
10 convection -susceptibles de perturber les mesures des balances- entre le four et l'enceinte dans laquelle sont agencées les balances, tout en autorisant des échanges gazeux de faible flux entre ledit four et ladite enceinte de façon à obtenir une pression sensiblement identique entre ces deux parties du dispositif (une différence de pression agirait sur les balances et fausserait les mesures). Elle permet également de refroidir les
15 gaz provenant du four et s'échappant vers les moyens de pesée : deux plateaux successifs forment en effet une chambre 55 de refroidissement, dans laquelle les gaz provenant du four 4 pénètrent par les lumières 35 et se détendent. Les plateaux 34 présentent de préférence des faces faiblement émissives en vue de réduire également les échanges thermiques par rayonnement survenant entre deux plateaux consécutifs.
20 L'utilisation d'une pluralité de tels plateaux permet d'isoler thermiquement, de façon efficace et dans un encombrement réduit, l'atmosphère régnant sous la cloche 8 de celle du four 4. Le dispositif comprend également, de façon facultative, un bouchon 51 percé de six lumières pour le passage des tiges 41, qui vient obturer une lumière centrale du plateau support 3.

25 Selon l'invention, le dispositif illustré est utilisé comme suit :

- le four est placé en position basse en vue de permettre l'accrochage d'échantillons 10 aux tiges de suspension 41 ; à noter qu'il est possible d'accrocher plusieurs échantillons à une même tige dans la limite des capacités de la balance, mais que cela n'est pas souhaitable dans la mesure où la précision de mesure
30 obtenue est généralement moins bonne,

- on fait coulisser le four jusqu'à sa position de test, et on accouple le four à la colonne 7 de façon hermétique, au moyen de la bride de serrage 26 ; la chambre 9 du four, la colonne de confinement 7, le plateau support 3 et la cloche 8 forment alors une enceinte confinée à atmosphère contrôlée,

5 - on génère une atmosphère au sein de cette enceinte : selon le matériau testé, on réalise le vide à l'intérieur de l'enceinte au moyen de la pompe à vide et/ou on introduit un gaz, corrosif par exemple, dans l'enceinte par le conduit d'arrivée de gaz 28 ; cette introduction peut être réalisée bulle à bulle si une très faible pression (vide primaire ou secondaire) est souhaitée à l'intérieur de l'enceinte (et a été réalisée au
10 moyen de la pompe à vide) ; le gaz introduit est évacué par le conduit de sortie de gaz 27 en partie inférieure de la chambre 9 du four ;

 - on soumet les échantillons à des cycles thermiques prédéterminés tels que définis plus haut : l'intensité électrique délivrée aux lampes 11 est ajustée en temps réel par les moyens de régulation PID en fonction des cycles
15 thermiques programmés et de la température réelle des échantillons telle que mesurée par les thermocouples 48 ; la régulation peut être effectuée sur chaque lampe indépendamment ou sur plusieurs lampes conjointement ; l'atmosphère générée est contrôlée tout au long du test, à chaque instant, et il est possible de modifier l'atmosphère générée (en terme de pression et/ou de composition chimique) au cours du
20 test, et notamment d'un cycle à un autre ou au cours d'un même cycle, voire de chaque cycle ;

 - durant chaque cycle thermique, le poids de chaque échantillon
10 tel que mesuré par la balance 38 associée est enregistré (dans une mémoire des moyens informatiques de contrôle desdites balances, non représentés) en continu au
25 moins durant le palier à haute température, voire en continu pendant toute la durée du test.

A l'issue du test (par exemple au bout de 3000 cycles consécutifs), le four est dissocié de la colonne de confinement 7 et est déplacé jusqu'à une position de préparation en vue du retrait des échantillons.

Les mesures de poids enregistrées sont transmises à des moyens informatiques de traitement (intégrés ou non au dispositif) en vue de leur présentation, sous forme de graphiques notamment (tel qu'un graphique rapportant la variation de masse Δm d'un échantillon en fonction du temps), et/ou de leur analyse et/ou de leur application à des moyens logiciels de simulation.

La figure 6 illustre une variante des moyens de pesée et des moyens de contrôle et de régulation du four. Chaque balance 6 comprend un contrepoids 56 permanent accroché à l'extrémité longitudinale 44 du fléau, opposée à son extrémité de mesure 45 et dite extrémité de calibrage, à l'intérieur de la cloche de protection 8. Ce contrepoids est choisi en un matériau inerte et d'un poids légèrement supérieur au poids typique d'un échantillon.

Avant le démarrage d'un test, le fléau est équilibré de façon à régler la balance sur le zéro, au moyen d'une tare 59 accrochée sur la tige de suspension 41. Par cette opération, on obtient une meilleure fiabilité dans les mesures de poids, la balance ne subissant pas de couple susceptible de nuire à la précision des mesures. La tare 59 est choisie en un matériau inerte de façon à présenter un poids constant tout au long du test. Le crochet de réception de la tare est situé en dessous de la colonne de confinement 7 pour pouvoir être accessible lorsque le four est en position basse de préparation.

Ainsi, il n'est pas nécessaire de retirer la cloche de protection 8 ou d'ouvrir la colonne de confinement 7 pour procéder à l'équilibrage de la balance avant un test. Le volume renfermant les instruments de mesure de poids reste donc confiné entre deux tests. Ce confinement n'est pas totalement hermétique puisque des échanges de gaz de faibles flux avec l'extérieur peuvent survenir par les lumières 35 de passage des tiges de suspension 41. Mais il est suffisant pour protéger les instruments de mesure 39, 40, 53.... des poussières et de tout choc thermique ou de toute variation brutale de pression, qui pourraient les endommager. Ce qui concourt à la pérennité de ces instruments, particulièrement sensibles et fragiles, et garantit la fiabilité des mesures de poids tests après tests.

Par ailleurs, le dispositif illustré à la figure 6 présente six tiges 60 rigides pour le support de six témoins 57. Les témoins 57 sont des morceaux réalisés dans le même matériau que les échantillons à tester ou dans un matériau présentant des propriétés thermiques identiques (capacité, conductivité absorptivité, émissivité..., les échantillons et les témoins devant présenter sensiblement la même température s'ils sont soumis à la même énergie radiative).

Chaque tige de support 60 s'étend à l'aplomb d'une tige de suspension 41, de façon à permettre de placer un témoin 57 en dessous et à proximité immédiate d'un échantillon 10, sur un foyer réceptif 14 du four. Le témoin est donc soumis strictement au même rayonnement que l'échantillon qui le surplombe. Les températures du témoin et de l'échantillon sont donc identiques.

Chaque tige de support 60 est creuse, de façon à pouvoir accueillir des fils thermocouples 58, qui traversent le fond du four de manière hermétique pour être reliés aux moyens de régulation PID du four. Les tiges 41 de suspension des échantillons sont donc dépourvues de fils thermocouples, ce qui contribue encore à une plus grande précision des mesures de poids.

L'extrémité de mesure de chaque fils thermocouples 58 est encastrée à l'intérieur du témoin 57 dans une encoche correspondante ménagée à cette fin, de sorte que la température détectée correspond exactement à la température du matériau (du témoin et de l'échantillon) et non à la température de l'atmosphère à proximité d'un échantillon. Il est ainsi possible de contrôler avec précision les moyens de chauffage en vue de la réalisation des cycles programmés.

L'invention peut faire l'objet de nombreuses variantes par rapport aux modes de réalisation représentés et décrits.

En particulier, le nombre N d'échantillons testés simultanément n'est pas limité au nombre six (tel qu'illustré). Ce nombre est cependant dicté par l'utilisation que l'on souhaite faire du dispositif (tests d'étude, de recherche, de validation industrielle, études statistiques...), l'encombrement maximal dont on dispose pour loger le dispositif et l'encombrement des balances utilisées. De part son

architecture globale en étoile, le dispositif selon l'invention tel qu'illustré est particulièrement compact.

D'autre part, le type de balance utilisé n'est pas limité à celui représenté (balance à cellule électronique de pesée, à moyens optoélectroniques ou
5 magnétiques de mesure du déplacement du fléau, etc.), et un même dispositif peut intégrer des balances de type divers.

La précision requise pour chaque balance dépend de la nature du matériau testé et des conditions environnementales et thermiques de test. Une erreur inférieure à 100 µg permet de réaliser une grande majorité de tests ; une erreur
10 inférieure à 10 µg convient aux tests les plus pointus (tels que les tests d'oxydation de superalliages pour l'aéronautique).

Par ailleurs, les moyens de mesure de la température du four et des échantillons ne sont pas limités à ceux illustrés. Le dispositif peut comprendre un conduit central pour le passage de fils thermocouples s'étendant entre le plateau support
15 des balances et la chambre du four, au milieu des tiges de suspension, et traversant les plateaux d'isolation 34. En variante, des capteurs de température munis de moyens de transmission de données sans fils sont agencés dans la chambre du four, à proximité immédiate des échantillons. En variante, l'un des échantillons est utilisé à titre de témoin de température : il est accroché à une tige de suspension (telle que 41) traversée
20 de fils thermocouples (les autres tiges de suspension étant dépourvues de thermocouples) ; et les mesures de poids ou de variations de poids de cet échantillon ne sont pas prises en compte dans les études ultérieures. En variante, l'unique tige incorporant des thermocouples est laissée libre (elle ne porte aucun échantillon).

REVENDICATIONS

1/ Procédé de test par thermogravimétrie du comportement d'un matériau solide en présence d'une atmosphère gazeuse contrôlée, caractérisé en ce que :

- on place une pluralité d'échantillons (10) en présence de ladite atmosphère gazeuse au sein d'un même four (4) à atmosphère contrôlée,

- on associe chaque échantillon à une balance (38), qui lui est propre, d'erreur inférieure à 100 µg,

- on soumet les échantillons (10) à des cycles thermiques successifs prédéterminés comprenant chacun une étape de chauffage, durant laquelle on chauffe directement les échantillons, et une étape de refroidissement, durant laquelle on ne chauffe pas les échantillons,

- on mesure et on enregistre le poids de chaque échantillon de façon indépendante, en continu au moins durant une période prédéterminée au cours de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique.

2/ Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on mesure et on enregistre le poids de chaque échantillon (10) en continu au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique.

3/ Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que, à chaque cycle thermique, on chauffe les échantillons (10) de sorte que leur température soit comprise entre 400°C et 1800°C au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage.

4/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que, à chaque cycle thermique, on chauffe les échantillons (10) de sorte que leur température soit supérieure à 1100°C au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage.

5/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que, à chaque cycle thermique, on chauffe les échantillons (10) à une vitesse de chauffage supérieure à 300°C/min.

6/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que, à chaque cycle thermique, on refroidit les échantillons (10) à une vitesse de refroidissement supérieure à 100°C/min.

5 7/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que l'on soumet les échantillons (10) à des cycles thermiques comprenant chacun une étape de chauffage constituée d'une phase de montée en température d'une durée inférieure à 5 minutes et d'un palier à haute température d'une durée de l'ordre de 60 minutes, et une étape de refroidissement constituée d'une phase de descente en température d'une durée inférieure à 10 minutes et d'un palier à basse température d'une
10 durée comprise entre 0 et 15 minutes.

8/ Procédé selon l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que l'on soumet les échantillons (10) à un nombre de cycles thermiques successifs compris entre 10 et 3000.

9/ Dispositif de test, par thermogravimétrie, du
15 comportement d'un matériau solide en présence d'une atmosphère gazeuse contrôlée, comprenant :

- un four (4) à atmosphère gazeuse contrôlée,
- des moyens de pesée (6) du matériau placé dans le four, présentant une erreur inférieure à 100 µg,
- 20 - des moyens de confinement (7, 8, 34) adaptés pour limiter les éventuelles perturbations subies par les moyens de pesée du fait de l'environnement extérieur au dispositif et/ou de l'atmosphère gazeuse contrôlée, caractérisé en ce que :

- le four (4) est adapté pour recevoir un nombre N strictement
25 supérieur à 1 d'échantillons (10) du matériau,

- le four comprend des moyens (11) de chauffage direct des échantillons, aptes à soumettre les échantillons à des cycles thermiques successifs prédéterminés comprenant chacun une étape de chauffage, durant laquelle les échantillons sont chauffés, et une étape de refroidissement, durant laquelle les
30 échantillons ne sont pas chauffés,

- les moyens de pesée comprennent N balances (38) indépendantes d'erreur inférieure à 100 μ g, chaque balance étant apte à mesurer et enregistrer le poids d'un échantillon en continu au moins durant une période prédéterminée au cours de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique,

5 - le dispositif présente une architecture globale en étoile.

10/ Dispositif selon la revendication 9, caractérisé en ce que chaque balance (38) est apte à mesurer et enregistrer le poids d'un échantillon (10) en continu au moins durant un palier à haute température de l'étape de chauffage de chaque cycle thermique.

10 11/ Dispositif selon l'une des revendications 9 ou 10, caractérisé en ce qu'il présente une architecture globale en étoile, dans laquelle au moins les balances sont disposées en étoile.

15 12/ Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que son architecture en étoile est adaptée pour recevoir les échantillons à proximité les uns des autres en une partie centrale du four.

13/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 12, caractérisé en ce que les moyens (11) de chauffage direct sont aptes à porter les échantillons à une température supérieure à 1100°C.

20 14/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 13, caractérisé en ce que les moyens (11) de chauffage direct sont aptes à chauffer les échantillons à une vitesse de chauffage supérieure à 300°C/min.

15/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 14, caractérisé en ce que les moyens (11) de chauffage direct sont aptes à refroidir les échantillons à une vitesse de refroidissement supérieure à 100°C/min.

25 16/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 15, caractérisé en ce que les moyens (11) de chauffage direct sont aptes à réaliser des cycles thermiques comprenant chacun une étape de chauffage constituée d'une phase de montée en température d'une durée inférieure à 5 minutes et d'un palier à haute température d'une durée de l'ordre de 60 minutes, et une étape de refroidissement

constituée d'une phase de descente en température d'une durée inférieure à 10 minutes et d'un palier à basse température d'une durée comprise entre 0 et 15 minutes.

17/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 16, caractérisé en ce que les moyens (11) de chauffage direct sont aptes à réaliser plus de
5 3000 cycles thermiques successifs.

18/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 17, caractérisé en ce que le four comprend au moins N lampes (11) à fort rayonnement, une chambre (9) de réception des échantillons en une matière thermique résistante transparente aux rayonnements des lampes, et une face interne (12) périphérique
10 réflective ayant une forme adaptée pour définir au moins N zones distinctes d'éclairement maximal à l'intérieur de la chambre, à l'emplacement desquelles peuvent être placés les échantillons.

19/ Dispositif selon la revendication 18, caractérisé en ce que la face interne périphérique (12) du four forme au moins N portions d'ellipses
15 agencées en étoile, chaque ellipse ayant un premier foyer (13) extérieur à la chambre (9), dit foyer émissif, à l'emplacement duquel est agencée une lampe, et un second foyer (14) intérieur à la chambre, dit foyer réceptif, à l'emplacement duquel peut être placé un échantillon, au moins N desdites ellipses présentant des foyers réceptifs distincts.

20/ Dispositif selon les revendications 12 et 19, caractérisé
20 en ce que la chambre (9) et les foyers réceptifs (14) sont situés en partie centrale du four et les foyers émissifs (13) sont situés en partie périphérique du four, et en ce que la chambre (9) présente des dimensions radiales réduites.

21/ Dispositif selon les revendications 9 à 20, caractérisé en ce que chaque balance (38) présente une erreur inférieure à 10 µg.

22/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 21, caractérisé en ce que chaque balance (38) présente une dérive inférieure à 1 µg/h.
25

23/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 22, caractérisé en ce que les balances (38) sont montées sur un même plateau support (3).

24/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 23, caractérisé en ce que les balances (38) sont agencées au-dessus du four et comprennent
30

chacune un fléau (39), des moyens (40) de mesure d'un déplacement ou d'une force subi(e) par le fléau, et une tige de suspension (41) en alumine qui s'étend sensiblement verticalement et présente une extrémité inférieure munie d'un crochet (49) pour l'accrochage d'un échantillon (10) et une extrémité supérieure articulée ou fixée à une
5 extrémité longitudinale (45) du fléau, dite extrémité de mesure.

25/ Dispositif selon les revendications 12 et 24, caractérisé en ce que les fléaux (39) des N balances sont disposés en étoile, chaque fléau s'étendant sensiblement selon une direction radiale de sorte que son extrémité de mesure (45) surplombe la partie centrale du four.

10 26/ Dispositif selon l'une des revendications 24 ou 25, caractérisé en ce que les tiges de suspension (41) sont du type capillaire à deux canaux pour permettre le passage de fils thermocouples (48).

27/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 25, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens (60) de support d'au moins un morceau de
15 matériau (57), dit témoin, adaptés pour maintenir le témoin à proximité immédiate d'un échantillon (10) et dotés de moyens (58) de mesure de la température à l'intérieur du témoin.

28/ Dispositif selon la revendication 27, caractérisé en ce qu'il comprend des moyens (60) de support de N témoins, adaptés pour maintenir un
20 témoin en dessous de chaque échantillon, sur son foyer réceptif, et dotés de moyens (58), du type fils thermocouples aboutissant à l'intérieur du témoin, de mesure indépendante de la température de chacun des témoins.

29/ Dispositif selon l'une des revendications 24 à 28, caractérisé en ce que les moyens de mesure d'au moins une balance comprennent une
25 cellule de pesée (40) électronique sur laquelle est fixé le fléau (39).

30/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 29, caractérisé en ce que le four (4) est monté coulissant selon une direction sensiblement verticale entre une position basse de préparation, dans laquelle il est situé en dessous de l'extrémité inférieure des tiges de suspension (41) en vue de permettre l'accrochage

et/ou le retrait des échantillons, et une position haute de test, dans laquelle l'extrémité inférieure des tiges de suspension (41) s'étend à l'intérieur de la chambre (9) du four.

31/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 30, caractérisé en ce que les moyens de confinement comprennent une cloche supérieure (8) de protection adaptée pour coiffer l'ensemble des balances (38) et pour être fixée de façon amovible et hermétique sur le plateau support (3).

32/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 31, caractérisé en ce que les moyens de confinement (7) comprennent une colonne de confinement entre le plateau support (3) et le four (4), adaptée pour réaliser, d'une part, un raccordement hermétique et amovible, permettant le passage et le confinement des tiges de suspension, entre le plateau support et la chambre du four, et, d'autre part, un raccordement hermétique, au moyen de branchements (29, 31), à des moyens de génération de l'atmosphère gazeuse contrôlée.

33/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 32, caractérisé en ce que les moyens de génération de l'atmosphère contrôlée comprennent, d'une part, une pompe à vide et un conduit (28) d'arrivée de gaz raccordés chacun à un branchement (29) de la colonne de confinement, et, d'autre part, un conduit (27) de sortie de gaz s'ouvrant sur une face inférieure de la chambre (9) du four.

34/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 33, caractérisé en ce que les moyens de confinement comprennent des moyens (34, 36, 37) de limitation des échanges gazeux et des échanges thermiques entre le four et les moyens de pesée, lesdits moyens de limitation comprenant une pluralité de plateaux (34) superposés et distants, intégrés dans la colonne de confinement (7) au-dessus des branchements de celle-ci, qui délimitent une pluralité de chambres (55) de refroidissement successives, chaque plateau étant percé de N lumières (35) pour le passage des tiges de suspension.

35/ Dispositif selon la revendication 34, caractérisé en ce que chaque plateau (34) présente des faces faiblement émissives.

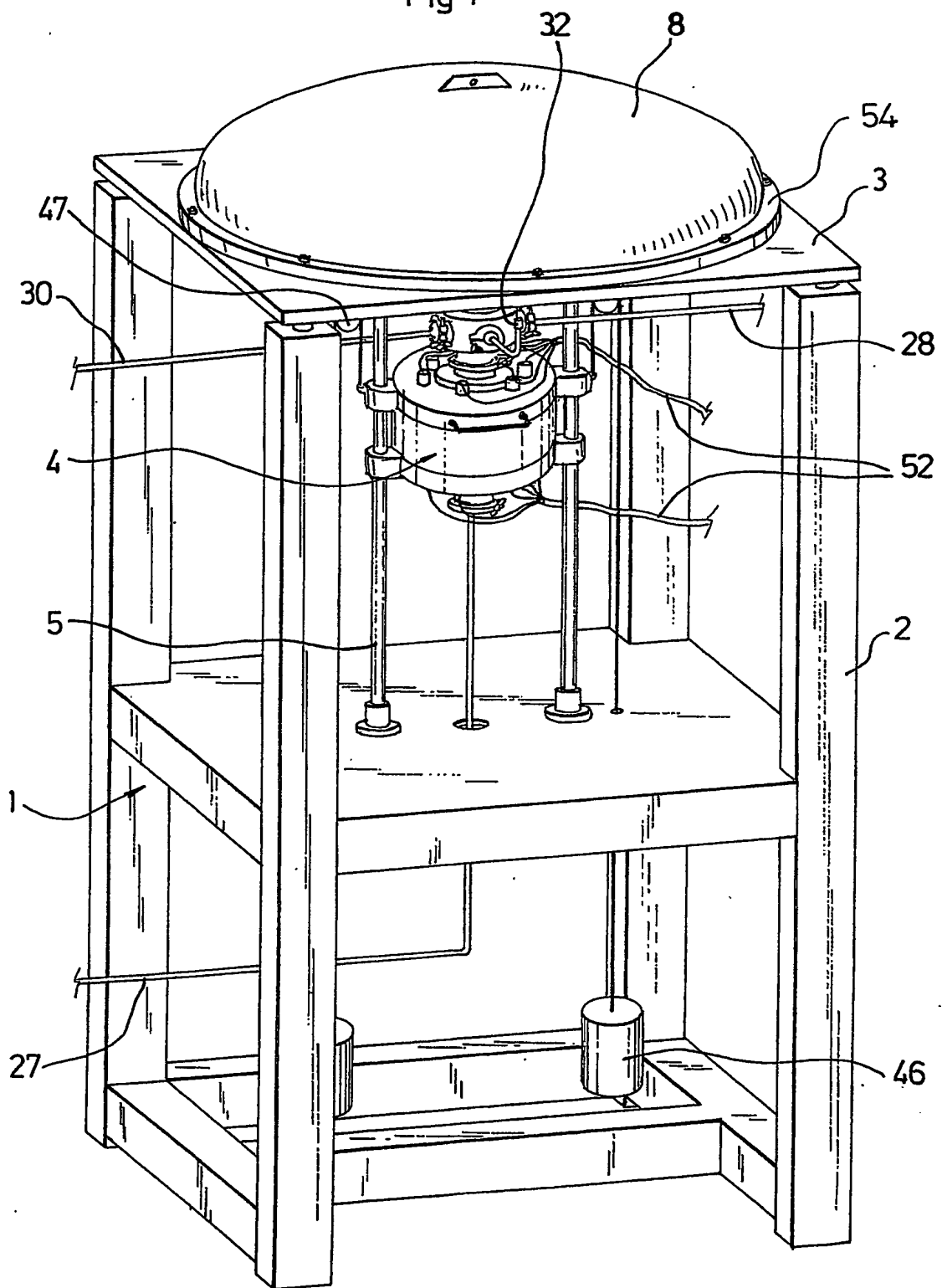
36/ Dispositif selon les revendications 24 et 31, caractérisé en ce que chaque balance comprend un contrepoids permanent (56) fixé à une extrémité

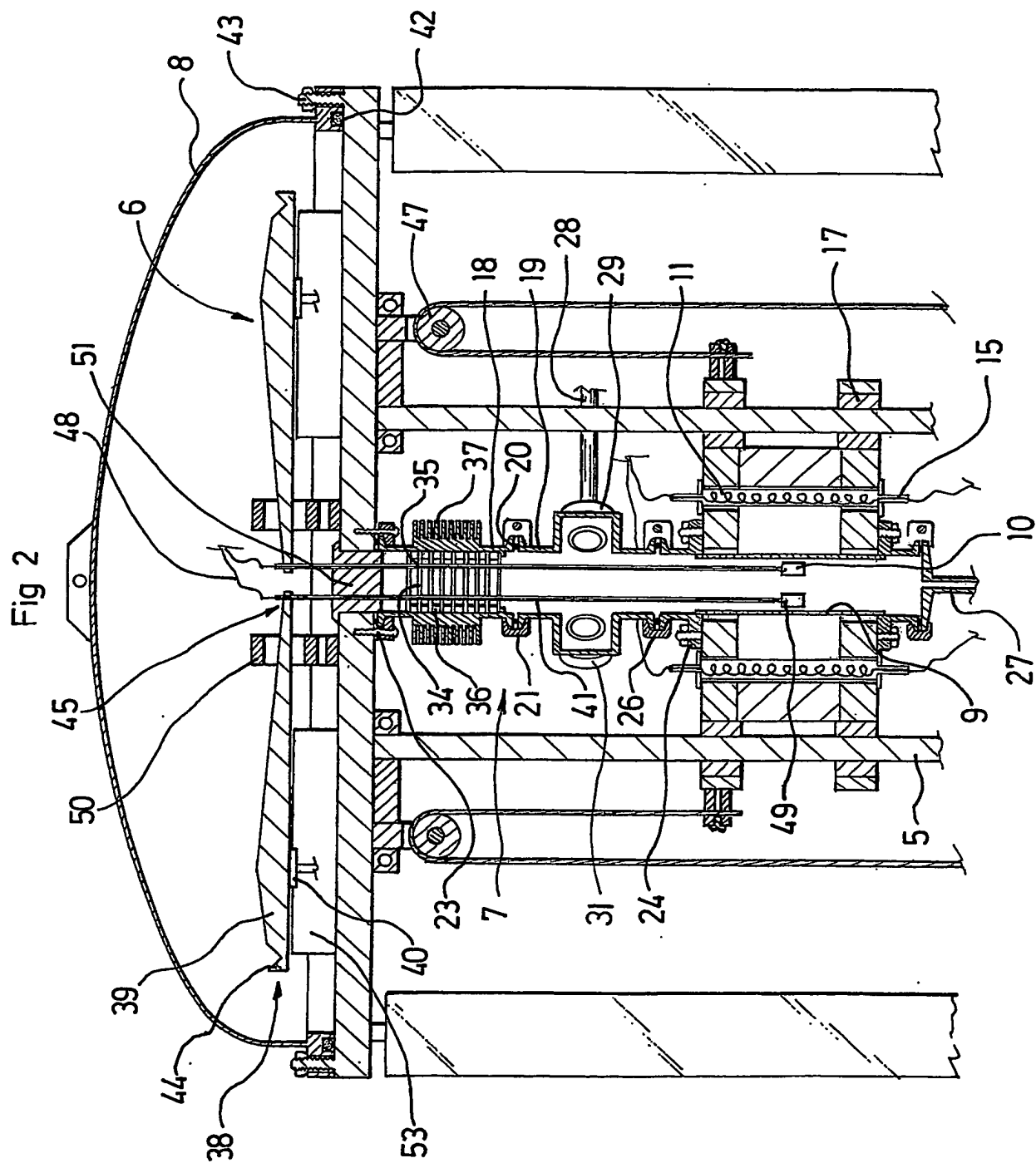
longitudinale (44) du fléau, dite extrémité de calibrage, de façon à être suspendu à l'intérieur de la cloche de protection (8).

37/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 36, caractérisé en ce que le four (4) comprend des moyens de régulation en température du type PID.

38/ Dispositif selon l'une des revendications 9 à 37, caractérisé en ce que le four comprend des moyens de régulation en température adaptés pour contrôler indépendamment chaque lampe (11).

Fig 1





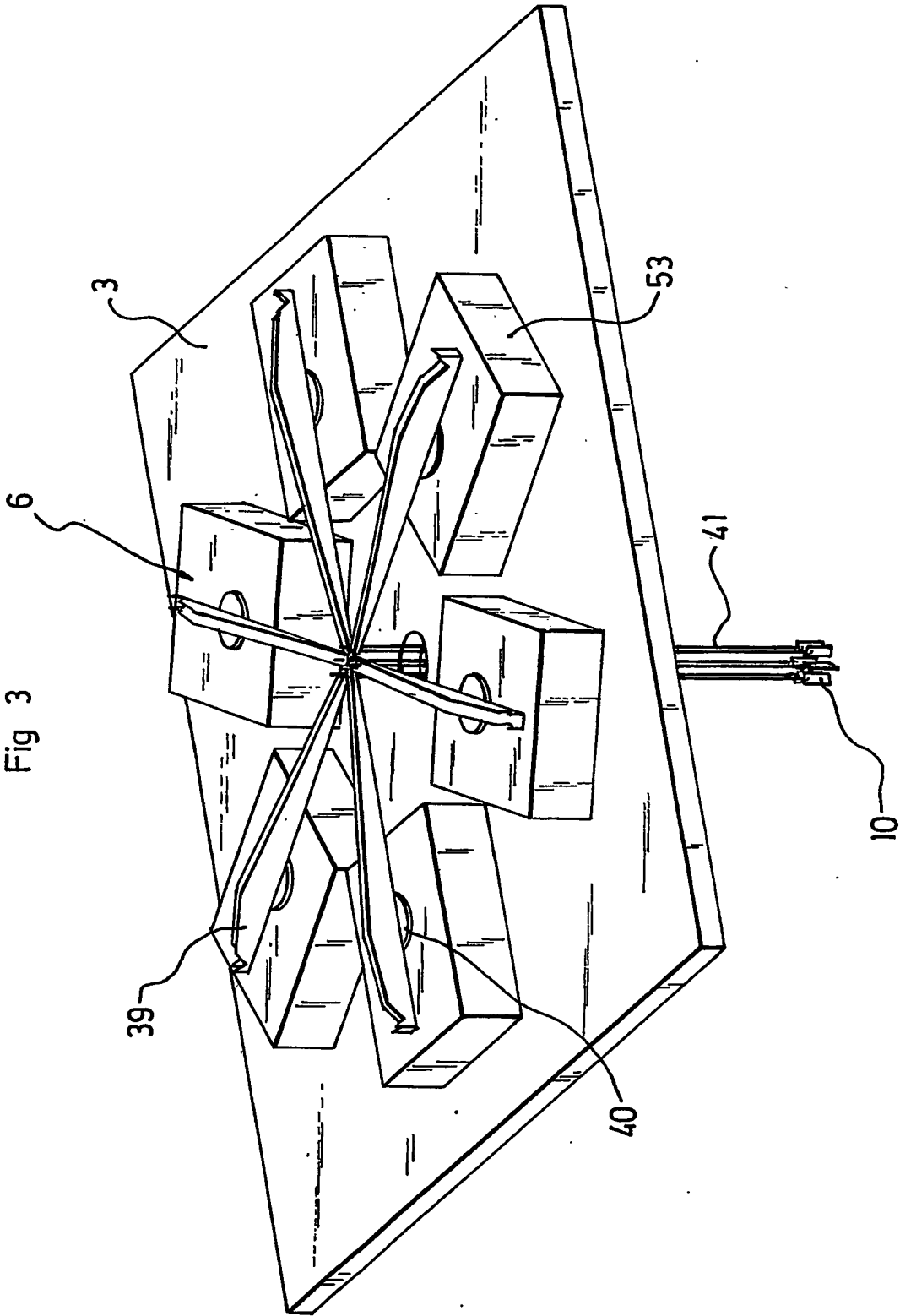


Fig 4

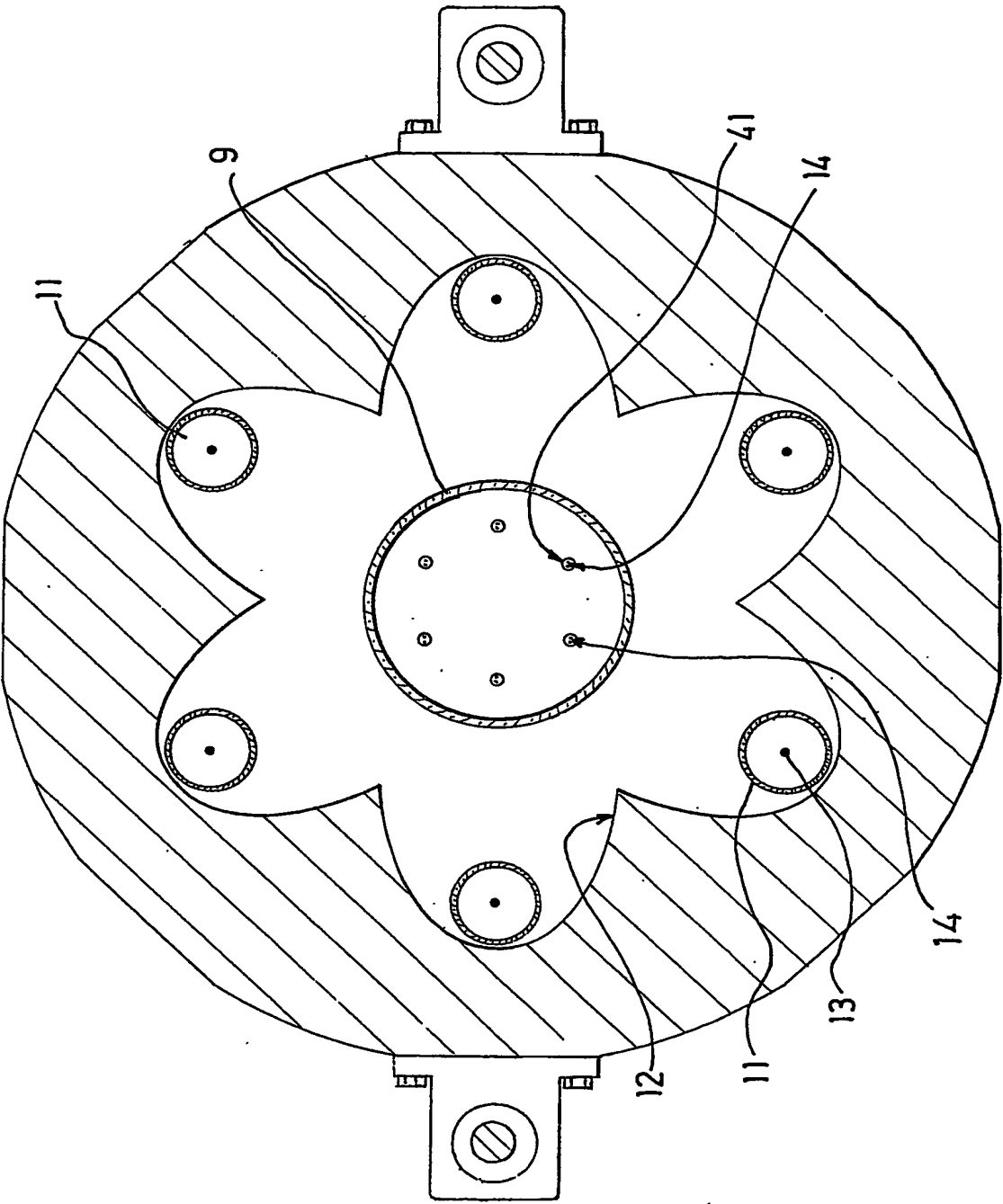


Fig 5

